

24 APR 2005

512,139

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 12 月 4 日 (04.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/100888 A1

(51) 国際特許分類: H01M 4/02, 4/38, 4/48, 4/62, 10/40

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/06374

(22) 国際出願日: 2003 年 5 月 22 日 (22.05.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-151035 2002 年 5 月 24 日 (24.05.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 博規 (YAMAMOTO, Hironori) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 坂内 裕 (BANNAI, Yutaka) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 宮地 麻里子 (MIYACHI, Mariko) [JP/JP]; 〒108-8001

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 入山 次郎 (IRIYAMA, Jiro) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 河合 英正 (KAWAI, Hide-masa) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 白方 雅人 (SHIRAKATA, Masato) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 工藤 実 (KUDOH, Minoru); 〒140-0013 東京都品川区南大井六丁目 2 4 番 1 0 号 カドヤビル 6 階 Tokyo (JP).

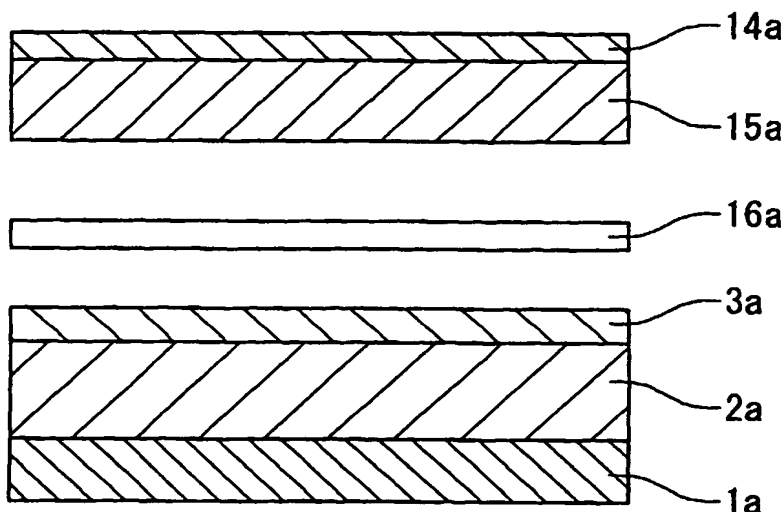
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,

[続葉有])

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY CELL AND SECONDARY CELL USING THE SAME

(54) 発明の名称: 二次電池用負極およびそれを用いた二次電池



(57) Abstract: A negative electrode for a secondary cell which comprises a negative electrode collector (1a) and, formed thereon in the following order, a first layer comprising carbon as a primary component (a carbon layer 2a) and a second layer comprising particles having a theoretical capacity greater than that of graphite (a Li occluding layer 3a), wherein the second layer also comprises an another element having a theoretical capacity not greater than that of graphite. The above particles having a theoretical capacity greater than that of graphite allows the achievement of an improved capacity and an elevated operation voltage, and the another element allows the suppression of the expansion and shrinkage of the electrode associated with charge and discharge of the cell, which

results in the suppression of the deterioration of the capacity of the cell due to the repeat of charge and discharge.

(57) 要約: 炭素を主成分とする第 1 層 (炭素層 2a) と、黒鉛の理論容量より大きい理論容量をもつ粒子を含む第 2 層 (Li 吸蔵層 3a) を負極集電体 1a 上に形成することで高容量・高動作電圧が実現できる。この第 2 層を構成する粒子には、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素が添加されているため、充放電に伴う体積膨張・収縮が抑制される。このため、サイクルを経ても容量劣化を抑えることができる。

WO 03/100888 A1



AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

二次電池用負極およびそれを用いた二次電池

技術分野

本発明は、二次電池用負極および二次電池に関する。

背景技術

携帯電話やノートパソコン等のモバイル端末の普及により、
10 その電力源としての電池の役割が重要視されている。この電池
には、小型・軽量でかつ高容量であり、充放電を繰り返しても、
劣化しにくい性能が求められる。リチウム二次電池は、動作電
圧およびエネルギー密度が高いため、上記用途に最適である。
リチウム二次電池においては、正極材料としては、 LiCoO_2
15 またはマンガンスピネルを主成分とするものが主に使用され、
負極材料としては、黒鉛をはじめとする炭素材料が一般的に使用
されている。近年では、これら材料を用いてほぼ理論容量
(黒鉛の場合、 372 mAh/g)に近い性能が得られており、
更なる高エネルギー密度化のため、理論放電容量の大きい材料
20 を用いて様々な工夫がなされている。

例えば特開 2000-215887 号公報に開示される従来
技術では、リチウム合金を形成可能な金属粒子の表面を炭素層
で被覆し、粒子を負極材料として用いて高容量・高サイクル特
性を実現する試みが行われている。

25 また特開平 9-259868 号公報に開示される従来技術で
は、リチウムイオンの吸蔵・放出助剤として、粒径の小さいアル
ミニウム、鉛、銀を炭素材料に添加することにより高容量化

が図られている。

しかしながら、上記公報に開示されている技術は、以下のよう
な課題を有している。

第 1 に、十分に高い動作電圧を達成できない。S i などの金
5 属粒子を主成分として負極電極が作製される場合、動作電圧は
金属特有の高い電位でのプラトーの影響を強く受ける。このこ
とから電池の動作電位は低くなってしまう。

第 2 に、正極－負極間で均一な電界強度を得ることが出来ず、
十分に安定した動作が得られない。炭素中に L i 吸蔵金属の粒
10 子が、電極内に点在するように添加されると、その部分の抵抗
や L i 吸蔵量の違いから、印加電圧あるいは電流量に不均一が
生じ、剥離等が発生してしまう。

第 3 に、サイクルに伴う容量劣化が大きい。L i 吸蔵金属は
炭素と比較して容量が大きく、充放電に伴う体積変化が大きい。
15 したがって、L i 吸蔵金属と炭素粒子との電氣的接触はサイク
ルを経るとともに減少し、L i 吸蔵金属は充放電に関与できな
くになってしまう。

上記説明に関連して、非水二次電池が、特開 2 0 0 0－1 8
2 6 7 1 号公報に開示されている。この従来例の非水二次電池
20 は、リチウムを吸蔵、放出可能な負極材料を含有するシート
（負極シート）と、正極活物質を含有するシート（正極シー
ト）および非水電解質を有する。正極活物質は、バナジウム、
銅、鉄、チタニウム、モリブデンおよびクロムから選ばれる少
なくとも 1 種の原子を含み、かつ、充放電に関与するリチウム
25 を予め実質的に含有しない金属酸化物または金属硫化物である。
負極シートにリチウムを主体とした金属箔が予め貼付されてい
る。また、非水電解質は、有機ポリマー、非プロトン性溶媒お

よびアンモニウム塩またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩を含むゲル電解質である。リチウムを主体とした金属箔は、負極材料が塗布されている負極シートの合剤層上に貼付される。または、正極シートに対向していない面の負極集電体金属上に貼付される。負極シートが、リチウムを吸蔵、放出可能な負極材料を主体とした層と少なくとも1層の水不溶性の粒子を含む補助層を有する多層構成である。

また、二次電池が、特開2000-311681号公報に開示されている。この従来のリチウム二次電池の負極電極材は、非化学量論比組成の非晶質 $S_n \cdot A \cdot X$ 合金を主成分とした粒子を含有する。上記式中、Aは、遷移金属の少なくとも一種を示し、Xは、O, F, N, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Si, Ge, C, P, B, Bi, Sb, Al, In, S, Se, Te 及び Zn から成る群から選ばれた少なくとも一種を示す。ただし、Xは、含有されていなくてもよい。また、上記式の各原子の原子数において、 $S_n / (S_n + A + X) = 20 \sim 80$ 原子% の関係を持つ。

非水電解質二次電池が、特開2001-68112号公報に開示されている。この従来例の非水電解質二次電池用負極活物質は、材料組織上3相以上を含む粒子で構成され、少なくとも2相はリチウムを吸蔵し、少なくとも1相はリチウムを吸蔵しない相である。リチウムを吸蔵する2相は、式 $M_1_\alpha M_2$ ($0 \leq \alpha < 3$) および $M_3_\alpha M_4$ ($\alpha < a$) で表される組成を有し、吸蔵しない相は M_5 で表される。 M_1 および M_3 は、Na, K, Rb, Cs, Ce, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Ca, Sr, Ba, Y, La, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag および Fe

からなる群より選択される少なくとも1種の元素、M₂およびM₄はAl、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、SbおよびBiからなる群より選択される少なくとも1種の元素、M₅はLi吸蔵時の組成を式 $LixM_5$ で表したとき $x \leq 0.05$ である単体または化合物である。

また、非水電解質二次電池が、特開2001-76719号公報に開示されている。この従来例の非水電解質二次電池用負極材料は、式(1)： M_1, M_2 で示され、 $0 \leq a \leq 5$ を満たす組成のA相を有する粒子の表面の全部または一部が、式

10 (2)： M_1', M_2' で示され、 $c = 1$ または $c = 0$ であって、 $c = 1$ のときは $a < b$ を満たす組成のB相で被覆されている。

M₁およびM_{1'}は、Na、K、Rb、Cs、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Ca、Sr、Ba、Y、La、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Ru、Os、Co、Rh、Ir、

15 Ni、Pd、Cu、AgおよびFeよりなる(m₁)群から選択された元素であり、M₂およびM_{2'}は、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、SbおよびBiよりなる(m₂)群から選択された元素である。A相を有する粒子の表面の50%以上が、B相で被覆されている。(m₁)群から選択された少

20 なくとも1種の元素の濃度が、表面から内部に向かって傾斜的に減少している。

また、非水電解質二次電池が、特開2001-243946号公報に開示されている。この従来例の非水電解質二次電池では、負極は、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を

25 固相Bで被覆した複合粒子からなる負極材料を含む。固相Aはケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、固相Bは、固相Aの構成元素であるケイ素、スズ、亜鉛のい

れかと、周期表の 2 族元素、遷移元素、1 2 族元素、1 3 族元素、および 1 4 族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素（但し、固相 A の構成元素および炭素を除く）との固溶体または金属間化合物からなり、複合粒子がセラミックスを含有する。セラミックスが、SiC、Si₃N₄、Al₂O₃、TiC、TiB₂、V₂O₃、ZrB₂、HfB₂、ZrO₂、ZnO、WC、W₂C よりなる群から選ばれた少なくとも一種以上である。

発明の開示

10 従って、本発明は、高い動作電圧を達成し、かつ安定した動作で長寿命の二次電池用負極およびそれを用いた二次電池を提供することにある。

本発明の観点では、二次電池用負極は、リチウムイオンを吸蔵し、放出することのできる負極活物質層を備え、負極活物質層は、炭素を主成分とする第 1 層と、第 2 層とを備えている。第 2 層は、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する少なくとも 1 つの第 1 元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する少なくとも 1 つの第 2 元素とを含んでいる。

ここで、第 2 層は、粒子を含み、粒子は、第 1 元素と、第 2 元素とを含んでいる。粒子では、第 1 元素の粒子の表面が、第 2 元素によりコーティングされていてもよく、第 2 元素の粒子の表面が、第 1 元素によりコーティングされていてもよい。

粒子は、CVD 法、蒸着法、スパッタリング法、メカニカルミリング法、メカニカルアロイ法のいずれかの方法により形成されることが好ましい。

この場合、第 1 元素が、Si、Ge、Sn、Al、Pb、Pd、Ag、In および Cd からなる群から選択される少なくとも

も 1 つの元素であることが好ましく、第 2 元素が、C、Fe および Cu からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素であることが好ましい。

5 二次電池用負極は、Li または Li 化合物からなる層を更に備えていてもよい。Li 化合物が、LiF または Li_2O を含むことが好ましい。

二次電池用負極は、リチウムイオン導電性を有する層を更に備えていてもよい。リチウムイオン導電性を有する層が、第 1 層と Li または Li 化合物からなる層との間に設けられていて
10 もよい。この場合、リチウムイオン導電性を有する層は、Si、Sn、DLC、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系化合物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系化合物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系化合物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$ 系化合物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系化合物および $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系化合物からなる群から選択される物質により形成さ
15 れていることが好ましい。

また、第 1 元素の体積 A と、第 2 元素の体積 B とが、 $0.001 \leq B / (A + B) \leq 0.5$ を満たすことが好ましい。

二次電池用負極は、集電体を更に備えてもよく、前記第 1 層に隣接して設けられていることが好ましい。集電体が、前記第
20 2 層に隣接して設けられていてもよい。

本発明の他の観点では、二次電池は、上記の二次電池用負極と、リチウムイオンを吸蔵し、および放出することのできる正極と、前記二次電池用負極および前記正極の間に配置された電解質とを具備する。

25

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の第 1 実施例による非水電解液二次電池の断

面の一部を示す断面図である。

図 2 は、本発明の Li 吸蔵層を構成する粒子の一例の断面を示す断面図である。

図 3 は、本発明の Li 吸蔵層を構成する粒子の他の例の断面
5 を示す断面図である。

図 4 は、比較例 1 の二次電池の断面を示す断面図である。

図 5 は、本発明の第 2 実施例の二次電池の断面を示す断面図である。

図 6 は、比較例 2 の二次電池の断面を示す断面図である。

10 図 7 は、本発明の第 3 実施例の二次電池の断面を示す断面図である。

図 8 は、比較例 3 の二次電池の断面を示す断面図である。

図 9 は、本発明の第 4 実施例の二次電池の断面を示す断面図である。

15 図 10 は、本発明の第 5 実施例の二次電池の断面を示す断面図である。

図 11 は、本発明の第 6 実施例の二次電池の断面を示す断面図である。

20 図 12 は、本発明の Li 吸蔵層を構成する粒子の他の例を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に添付図面を参照して、本発明の二次電池を詳細に説明する。

25 (第 1 実施例)

図 1 は、本発明の第 1 実施形態による二次電池の断面を示す断面図である。図 1 を参照して、負極集電体 1 a および正極集

電体 1 4 a は、充放電の際、電流を電池の外部に取り出したり、外部から電池内に電流を取り込む電極である。負極集電体 1 a は、導電性の金属箔であり、材料としてアルミニウム、銅、ステンレス、金、タングステン、モリブデンなどが例示される。

5 また、この負極集電体 1 a および正極集電体 1 4 a の厚みはたとえば $5 \sim 25 \mu\text{m}$ とすることができる。

負極集電体 1 a 上に形成される、第 1 層に相当する炭素層 2 a は、充放電の際、リチウムを吸蔵あるいは放出する負極部材である。この炭素層 2 a の材料としては、たとえば黒鉛、フラー
10 ーレン、カーボンナノチューブ、DLC（ダイヤモンド・ライク・カーボン）、アモルファスカーボン、ハードカーボンなどの炭素材料を挙げることができる。また上記の材料の 2 種類以上を混合したものを採用することもできる。

炭素層 2 a 上に形成される、第 2 層に相当する Li 吸蔵層 3
15 a は、充放電の際、リチウムを吸蔵あるいは放出する負極部材であり、炭素の理論容量 372mAh/g より大きい Li 吸蔵量を有している。この負極部材は次の 2 つの材料から構成されている。

(i) Si、Ge、Sn、Al、Pb、Pd、Ag、In およ
20 び Cd からなる群から選択される少なくとも一種以上の元素を含む Li 吸蔵材料

(ii) 炭素、Fe、Cu など 372mAh/g 以下の容量を有する元素または Li を吸蔵しない元素からなる緩衝材料

また、Li 吸蔵材料としては Si、Ge、Sn、Al、Pb、
25 Pd、Ag、In および Cd を含んだ化合物、たとえば、合金、酸化物などが上げられる。また、Li 吸蔵層 3 a を構成する負極部材は、図 2 に示されるように、Li 吸蔵材料 4 a の表面が

緩衝材料 5 a で覆われた構造をもった粒子であってもよいし、
 図 3 に示されるように、緩衝材料 5 a の表面が Li 吸蔵材料 4
 a で覆われた構造をもった粒子であってもよい。また、図 1 2
 に示されるように、Li 吸蔵材料と緩衝材料とが混在する粒子
 5 を採用することもできる。これら粒子の作製に際しては、気相
 成長法、蒸着法、スパッタリング法などで被覆が行われてもよ
 いし、合金材料の粉碎、あるいはメカニカルアロイによる合成
 法を用いることができる。図 2、図 3、図 1 2 に示される粒子
 では、緩衝材料 5 a の存在により、Li 吸蔵材料 4 a の充放電
 10 に伴う体積膨張・収縮が抑制される。

炭素層 2 a や Li 吸蔵層 3 a は、カーボンブラック等の導電
 性物質、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) 等の結着材を N-
 メチル-2-ピロリドン (N M P) 等の溶剤で分散するように
 混練したものを、負極集電体 1 a にそれぞれドクターブレード
 15 法あるいはスプレー塗布等を用いてコーティングすることによ
 り作製されることができる。

一方、正極活物質 1 5 a としては、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 Li_2NiO_2 、 Li_xMnO_2 、 Li_xMnF_2 、 Li_xMnS_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{2-z}\text{S}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 及び $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-z}\text{S}_z$ ($0 < x \leq 1.5$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $z \leq 1.0$ 、M は、少なくとも 1 つ以上の遷移金属を表す) などが例示される。正極活物質 1 5 a の厚みはたと
 25 えば $10 \sim 500 \mu\text{m}$ とすることができる。正極活物質 1 5 a
 も炭素層 2 a や Li 吸蔵層 3 a と同様に、カーボンブラック等の導電性物質、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) 等の結着材

をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の溶剤に分散するように混練したものを正極集電体に塗布することにより作製することができる。

負極と正極の間には、絶縁性を有し、かつイオン導電性のあ
5 るセパレータ16aが備えられる。セパレータ16aとしては、
たとえばポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、
フッ素樹脂等の多孔性フィルムなどを採用することができる。
正極・セパレータ・負極は、積層される。あるいは積層された
10 ものが巻回された後に、電池缶に収容される。この場合、合成
樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって
封止することによって電池が製造されることができる。

また、電解液としては、プロピレンカーボネート（PC）、
エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、
C）、ビニレンカーボネート（VC）等の環状カーボネート類、
15 ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、
エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、
酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、
γ-ブチロラクトン等のγ-ラクトン類、1,2-エトキシ
20 シエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の
鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロ
フラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-
ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルム
アミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、
25 ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリ
メトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスル
ホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-

メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒が使用される。これらの有機溶媒のうちの
5 一種又は二種以上が混合して使用され、これらの有機溶媒にリチウム塩が溶解させられる。

また、リチウム塩としては、例えば LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 LiBr 、 LiI 、 LiSCN 、 LiCl 、イミド類などがあげられる。また、
10 電解液に代えてポリマー電解質を用いてもよい。

次に、図1に示される二次電池の負極の動作について詳細に
15 説明する。

充電の際、負極は正極側から電解液を介しリチウムイオンを受け取る。まずリチウムイオンは負極表面に存在する Li 吸蔵層3aと結合しリチウム化合物を形成する。この際、 Li 吸蔵層3aを形成する粒子には Li 吸蔵量の少ない物質、あるいは
20 Li 吸蔵能力のない元素が添加されているので、充電に伴う粒子の体積膨張は抑制される。次にリチウムイオンは炭素層2aに吸蔵される。それが終了すると充電完了となる。放電の際は、上記とは逆に、炭素層2aから充電時に吸蔵されたりチウムイオンが放出される。次に、 Li 吸蔵層3aに吸蔵されたりチウ
25 ムの放出が、明瞭なプラトーを示すことなく漸移的に行われる。このため、高い動作電圧を得ることができる。なお、負極から放出したりチウムイオンは電解液を介して正極に移動する。

(第2実施例)

次に、本発明の第2実施例による二次電池について図面を参照して詳細に説明する。図5は本実施例による二次電池の断面を示す断面図である。

- 5 図5を参照して、二次電池は、負極集電体1c、炭素層2c、Li吸蔵層3c、Li補填層6c、正極集電体14c、正極活物質15c、セパレータ16cを備えている。負極集電体1c、炭素層2c、Li吸蔵層3c、正極集電体14c、正極活物質15c、セパレータ16cおよび電解液については、それぞれ
- 10 第1実施例における負極集電体1a、炭素層2a、Li吸蔵層3a、正極集電体14a、正極活物質15a、セパレータ16aおよび電解液と同様の構成とすることができる。

LiまたはLi化合物からなる層に相当するLi補填層6cは、電池内に存在する不可逆容量を補填するために設けられている。金属LiあるいはLi化合物を蒸着、あるいは貼り合わせる

15 ことによって作製することができる。

正極・セパレータ・負極を積層、あるいは積層したものを巻回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって

20 電池を製造することができる。

次に、図5に示す二次電池の負極の動作について詳細に説明する。

充電の際、負極は、正極側から電解液を介しリチウムイオンを受け取る。正極およびLi補填層6cからリチウムイオンが

25 負極内部に供給され、まず負極表面に存在するLi吸蔵層3cと結合し、リチウム化合物を形成する。この際、Li吸蔵層3cを形成する粒子にはLi吸蔵量の少ない物質、あるいはLi

吸蔵能力のない元素が添加されているので、充電に伴うこの粒子の体積膨張は抑制される。次にリチウムイオンは炭素層 2 c に吸蔵される。それが終了すると充電完了となる。放電の際は、上記とは逆に、炭素層 2 c から充電時に吸蔵されたりチウムイオンが放出される。次に、Li 吸蔵層 3 c に吸蔵されたりチウムの放出が、明瞭なプラトーを示さず漸移的に行われる。このため、高い平均動作電圧を得ることができる。なお、負極から放出したりチウムイオンは電解液を介して正極に移動する。

本実施例の電池はLi 補填層 6 c により、不可逆容量分のリチウムを補うことができる。これにより充放電効率を極めて高くすることが可能となる。

(第 3 実施例)

次に、本発明の第 3 実施例による二次電池について図面を参照して詳細に説明する。図 7 は本実施例による二次電池の断面を示す断面図である。

図 7 を参照して、二次電池は、負極集電体 1 e、炭素層 2 e、Li 吸蔵層 3 e、中間層 7 e、Li 補填層 6 e、正極集電体 1 4 e、正極活物質 1 5 e、セパレータ 1 6 e を備えている。負極集電体 1 e、炭素層 2 e、Li 吸蔵層 3 e、正極集電体 1 4 e、正極活物質 1 5 e、セパレータ 1 6 e および電解液については、それぞれ第 1 実施例における負極集電体 1 a、炭素層 2 a、Li 吸蔵層 3 a、正極集電体 1 4 a、正極活物質 1 5 a、セパレータ 1 6 a および電解液と同様の構成とすることができる。また、Li 補填層 6 e については第 2 実施例におけるLi 補填層 6 c と同様の構成とすることができる。

上記リチウムイオン導電性を有する層に相当する中間層 7 e は、Li 吸蔵層 3 e とLi 補填層 6 e とを分離し、Li 補填層

6 e が負極に対して Li を効果的に補填できるようにする役割を有する。中間層 7 e はイオン導電性薄膜であり、たとえば Si、Sn、Fe、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$ 系、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系、DLC 膜等の薄膜が挙げられる。

正極・セパレータ・負極を積層、あるいは積層したものを巻回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

次に、図 7 に示す二次電池の負極の動作について詳細に説明する。

充電の際、負極は、正極側から電解液を介しリチウムイオンを受け取る。リチウムイオンは、正極と Li 補填層 6 e から中間層 7 e を通り負極内部に供給される。リチウムイオンは、まず負極表面に存在する Li 吸蔵層 3 e と結合し、リチウム化合物を形成する。この際、Li 吸蔵層 3 e を形成する粒子には Li 吸蔵量の少ない物質、あるいは Li 吸蔵能力のない元素が添加されているので、充電に伴うこの粒子の体積膨張は抑制される。次にリチウムイオンは炭素層 2 e に吸蔵される。それが終了すると充電完了となる。放電の際は、上記とは逆に、炭素層 2 e から充電時に吸蔵されたりチウムイオンが放出される。次に Li 吸蔵層 3 e に吸蔵されたりチウムの放出が、明瞭なプラトーを示さず漸移的に行われる。このため高い平均動作電圧を得ることが可能となる。なお、負極から放出したりチウムイオンは中間層 7 e を通り電解液を介して正極に移動する。

(第 4 実施例)

次に、本発明の第4実施例による二次電池について図面を参照して詳細に説明する。図9は本実施例による二次電池の断面を示す断面図である。

図9を参照して、二次電池は、負極集電体1g、炭素層2g、
5 Li吸蔵層3g、正極集電体14g、正極活物質15g、セパレータ16gを備えている。負極集電体1g、炭素層2g、Li吸蔵層3g、正極集電体14g、正極活物質15g、セパレータ16gおよび電解液については、それぞれ第1実施例における負極集電体1a、炭素層2a、Li吸蔵層3a、正極集電
10 体14a、正極活物質15a、セパレータ16aおよび電解液と同様の構成とすることができる。

正極・セパレータ・負極を積層、あるいは積層したものを巻回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって
15 電池を製造することができる。

ここで、本実施例が第1実施例と異なる点は、炭素層およびLi吸蔵層の積層の順が逆である点にある。

次に、図9に示す二次電池の負極の動作について詳細に説明する。

20 充電の際、負極は正極側から電解液を介しリチウムイオンを受け取る。まずリチウムイオンは負極表面に存在する炭素層2gを通過し、Li吸蔵層3gと結合し、リチウム化合物を形成する。この際、Li吸蔵層3gを形成する粒子には、Li吸蔵量の少ない物質、あるいはLi吸蔵能力のない元素が添加され
25 ているので、充電に伴うこの粒子の体積膨張は抑制される。また、リチウムイオンが炭素層2gを通過する際、わずかではあるが炭素層2gにもリチウムイオンが吸蔵される。次に、リチ

ウムイオンは炭素層 2 g に吸蔵される。こうして、充電が完了する。放電の際は、これとは逆に、炭素層 2 g から充電時に吸蔵されたりチウムイオンが放出される。次に Li 吸蔵層 3 g に吸蔵されたりチウムの放出が、明瞭なプラトーを示さず漸移的
5 に行われる。このため、高い平均動作電圧を得ることができる。なお、負極から放出したりチウムイオンは電解液を介して正極に移動する。

(第 5 実施例)

次に、本発明の第 5 実施例による二次電池について図面を参照して詳細に説明する。図 10 は本実施例による二次電池の断面
10 面を示す断面図である。

図 10 を参照して、二次電池は、負極集電体 1 h、炭素層 2 h、Li 吸蔵層 3 h、Li 補填層 6 h、正極集電体 1 4 h、正極活物質 1 5 h、セパレータ 1 6 h を備えている。負極集電体
15 1 h、炭素層 2 h、Li 吸蔵層 3 h、正極集電体 1 4 h、正極活物質 1 5 h、セパレータ 1 6 h および電解液については、それぞれ第 1 実施例における負極集電体 1 a、炭素層 2 a、Li 吸蔵層 3 a、正極集電体 1 4 a、正極活物質 1 5 a、セパレータ 1 6 a および電解液と同様の構成とすることができる。上記
20 Li または Li 化合物からなる層に相当する Li 補填層 6 h は、電池内に存在する不可逆容量を補填するために設けられるもので、金属 Li あるいは Li 化合物を蒸着、あるいは貼り合わせるることによって作製することができる。

正極・セパレータ・負極を積層、あるいは積層したものを巻
25 回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

ここで、本実施例が第 2 実施例と異なる点は、炭素層 2 h および Li 吸蔵層 3 h の積層の順が逆であることである。

次に、図 10 に示す二次電池の負極の動作について詳細に説明する。

5 充電の際、負極は正極側から電解液を介しリチウムイオンを受け取る。正極および Li 補填層 6 h からリチウムイオンが負極内部に供給され、まず負極表面に存在する炭素層 2 h を通過し、Li 吸蔵層 3 h と結合し、リチウム化合物を形成する。この際、Li 吸蔵層 3 h を形成する粒子には、Li 吸蔵量の少ない物質、あるいは Li 吸蔵能力のない元素が添加されているため、充電に伴うこの粒子の体積膨張は抑制される。次にリチウムイオンは炭素層 2 h に吸蔵される。こうして、充電が完了する。放電の際は、これとは逆に、炭素層 2 h から充電時に吸蔵されたりチウムイオンが放出される。次に Li 吸蔵層 3 h に吸蔵されたりチウムの放出が、明瞭なプラトーを示さず漸移的に
10 行われる。このため、高い平均動作電圧を得ることができる。なお、負極から放出したりチウムイオンは電解液を介して正極に移動する。

本実施例の電池は Li 補填層 6 h により、不可逆容量分のリチウムを補うことができる。これにより充放電効率を極めて高くすることが可能となる。

(第 6 実施例)

次に、本発明の第 2 実施例による二次電池について図面を参照して詳細に説明する。図 11 は本実施例による二次電池の断面を示す断面図である。
25

図 11 を参照して、二次電池は、負極集電体 1 i、炭素層 2 i、Li 吸蔵層 3 i、Li 補填層 6 i、中間層 7 i、正極集電

体 1 4 i、正極活物質 1 5 i、セパレータ 1 6 i を備えている。
負極集電体 1 i、炭素層 2 i、L i 吸蔵層 3 i、正極集電体 1
4 i、正極活物質 1 5 i、セパレータ 1 6 i および電解液につ
いては、それぞれ第 1 実施例における負極集電体 1 a、炭素層
5 2 a、L i 吸蔵層 3 a、正極集電体 1 4 a、正極活物質 1 5 a、
セパレータ 1 6 a および電解液と同様の構成とすることができ
る。また、L i 補填層 6 i については第 2 実施例における L i
補填層 6 c と同様の構成とすることができ。また、中間層 7
i については第 3 実施例における中間層 7 e と同様の構成とす
10 ることができる。

正極・セパレータ・負極を積層、あるいは積層したものを巻
回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層
体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって
電池を製造することができる。

15 ここで、本実施例が第 3 実施例と異なる点は、炭素層および
L i 吸蔵層の積層の順が逆であることである。

次に、図 1 1 に示す二次電池の負極の動作について詳細に説
明する。

充電の際、負極は正極側から電解液を介しリチウムイオンを
20 受け取る。リチウムイオンは、正極と L i 補填層 6 i から中間
層 7 i を通り負極内部に供給される。リチウムイオンは、まず
負極表面に存在する炭素層 2 i を通過し、L i 吸蔵層 3 i と結
合し、リチウム化合物を形成する。この際、L i 吸蔵層 3 i を
形成する粒子には L i 吸蔵量の少ない物質、あるいは L i 吸蔵
25 能力のない元素が添加されているので、充電に伴うこの粒子の
体積膨張は抑制される。次にリチウムイオンは炭素層 2 i に吸
蔵される。こうして、充電が完了する。放電の際は、これとは

逆に、炭素層 2 i から先に充電時に吸蔵されたりチウムイオンが放出される。次に L i 吸蔵層 3 i に吸蔵されたりチウムの放出が、明瞭なプラトーを示さず漸移的に行われる。このため高い平均動作電圧を得ることが可能となる。なお、負極から放出
5 したリチウムイオンは中間層 7 i を通り電解液を介して正極に移動する。

以上のように、本発明の二次電池用負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出することのできる負極活物質層とを備えている。負極活物質層が、炭素を主成分とする第 1 層と、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の
10 理論容量を有する元素とを含む第 2 層とを含んでいる。たとえば、負極は、炭素を主成分とする第 1 層と、黒鉛の理論容量 (3 7 2 m A h / g) より大きい理論容量を有する元素を含む第 2 層とを含む。このような構成を採用することにより、負極
15 の容量を大きくすることができると同時に、放電時の動作電圧を漸移的に変化させ、高い平均動作電圧を実現することが可能となる。

また、上記第 1 層と第 2 層とを積層することから、電極垂直方向における抵抗や容量は均一となる。このことは、印加電界
20 強度および電流量も均一となるので安定した電池動作に寄与する。さらに上記第 2 層においては、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素に対して、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素を添加している。こうすることにより、充放電の際の上記第 2 層の体積膨張・収縮を抑制することがし、電気
25 的接触を保っている。

また、上記の二次電池用負極において、上記第 2 層が、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容

量以下の理論容量を有する元素とを含む粒子を含んでいる。これにより、上記第2層の体積膨張・収縮抑制効果がより顕著となる。

また、上記の二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素とを含む粒子は、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素からなる粒子の表面が、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素によりコーティングされている。

また、上記の二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素とを含む粒子は、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素からなる粒子の表面が、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素によりコーティングされている。

このような構成を採用することにより、上記第2層を構成する粒子の体積変化を効果的に抑制することができる。従って、負極全体の長寿命化を実現することができる。

また、上記二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素とを含む粒子が、CVD法、蒸着法、スパッタリング法、メカニカルミリング法、メカニカルアロイ法のいずれかの方法により形成される。上記の方法により形成された粒子は、上記第2層の体積膨張・収縮抑制に効果的に寄与する。

また、上記の二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素は、たとえば、Si、Ge、Sn、Al、Pb、Pd、Ag、InおよびCdからなる群から選択される元素である。黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素としては、エネルギー密度やコストの観点から上

記のような元素を選択することが好ましい。

また、二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素が、C、FeおよびCuからなる群から選択される元素である。黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素としては、エネルギー密度やコストの観点から上記のよ
5 うな元素を選択することが好ましい。

また、上記二次電池用負極において、LiまたはLi化合物からなる層をさらに備えている。こうすることにより、電池内の不可逆容量分のLiを補うことができるため、充放電効率を
10 向上せしめることができる。

また、上記二次電池用負極において、Li化合物が、LiFまたは Li_2O を含むことが望ましい。上記Li化合物としては、エネルギー密度やコストの観点から上記のものが好ましい。

また、上記の二次電池用負極において、リチウムイオン導電性を有する層をさらに備えていてもよい。リチウムイオン導電性を有する層をさらに備えることにより、上記LiまたはLi化合物からなる層からのLi補填をより円滑に進行せしめることができるため、より一層充放電効率が向上する。
15

また、上記二次電池用負極において、上記リチウムイオン導電性を有する層が、上記第1層と上記LiまたはLi化合物からなる層との間に備えられた。このような構成を採用することにより、第1層へのLi補填を円滑に進行せしめることができる。
20

また、上記の二次電池用負極において、上記リチウムイオン導電性を有する層が、Si、Sn、DLC、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系化合物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系化合物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系化合物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$ 系化合物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{S}$
25

i O₂系化合物およびLi₂O-B₂O₃系化合物からなる群から選択される物質からなる。上記リチウムイオン導電性を有する層としては、エネルギー密度やコストの観点から上記のものが好ましい。

- 5 また、上記の二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素の体積Aと、上記黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素の体積Bとが、 $0.001 \leq B / (A + B) \leq 0.5$ を満たすことが望ましい。このような負極を採用することにより、電池容量・サイクル特性ともに優
- 10 れる二次電池を得ることが可能となる。

また、上記の二次電池用負極において、集電体をさらに有し、集電体と上記第1層とが互いに隣接している。こうすることにより、集電体と活物質層（上記第1層および第2層）と接合がより強くなるため、より安定した動作を確保することができる。

- 15 また、上記の二次電池用負極において、集電体をさらに有し、集電体と上記第2層とが互いに隣接していてもよい。こうすることにより、上記第2層が部分的に集電体から脱離した場合にも、上記第1層を介して集電体と電氣的接続を保ち、充放電に関与し続けることができる。このことからサイクル特性の向上
- 20 が実現する。

- また、上記の二次電池用負極と、リチウムイオンを吸蔵および放出することのできる正極と、上記二次電池用負極および上記正極の間に配置された電解質とを具備する。これにより、高い動作電圧かつ安定した動作で機能し、サイクル特性に優れた
- 25 二次電池を得ることが可能となる。

次に、実験例について説明する。

（実験例1）

以下に図 1 を参照して実験例 1 について説明する。

負極集電体 1 a には $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅箔を用いた。炭素層 2 a には $60\text{ }\mu\text{m}$ 厚の黒鉛を使用した。炭素層 2 a は、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解されたポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 a 上に塗布し、乾燥させて作製した。

また Li 吸蔵層 3 a に含まれる負極部材としては、図 2 に示される粒子を用いた。この粒子は、Li 吸蔵材料 4 a として Si 粒子を用い、この Si 粒子を CVD 法により炭素で被覆して炭素膜（緩衝材料 5 a）を設けたものである。本実施例において、炭素膜（緩衝材料 5 a）は Si 粒子（Li 吸蔵材料 4 a）の膨張・収縮を抑制する役割を持ち、充放電にも関与する。平均粒径 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ の上記粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材をペースト状に混合したものを炭素層 2 a 上に塗布し、乾燥させることにより $2\text{ }\mu\text{m}$ 厚の Li 吸蔵層 3 a を形成した。

また正極集電体 14 a としては、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 15 a としては、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚の $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いた。セパレータ 16 a にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用した。電解液としては、 $\text{EC}/\text{DEC} = 3 : 7$ の割合で混合したものに支持塩として LiPF_6 を 1 mol/L となるように加えたものを使用した。

上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性評価を実施した。

25 (実験例 2)

以下に図 1 を参照して実験例 2 について説明する。

負極集電体 1 a には $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅箔を用いた。炭素層 2 a

には $60\text{ }\mu\text{m}$ 厚の黒鉛を使用した。炭素層 2 a は、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 a 上に塗布し、乾燥させて作製した。

5 また Li 吸蔵層 3 a は、図 3 に示されるように、炭素粒子を Si 膜でコーティングした材料を $2\text{ }\mu\text{m}$ 塗布して作製した。この粒子では、緩衝材料 5 a として炭素粒子が用いられ、この炭素粒子に対して蒸着法により Si 膜（Li 吸蔵材料）4 a を設けたものである。平均粒径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の上記粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材をペースト状に混合したものを炭素層 2 a 上に塗布し、乾燥させることにより $2\text{ }\mu\text{m}$ 厚の Li 吸蔵層 3 a を形成した。

10 また正極集電体 1 4 a としては、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 1 5 a としては、 $90\text{ }\mu\text{m}$ 厚の $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いた。セパレータ 1 6 a にはポリプロピレンとポリエチレンとが層状に重なったものを使用した。電解液としては、 $\text{EC}/\text{DEC} = 3 : 7$ の割合で混合したものに支持塩として LiPF_6 を 1 mol/L となるように加えたものを使用した。

20 上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性評価を実施した。

（実験例 3）

以下に、本発明の実験例 3 を示し、本発明を詳細に説明する。

25 負極集電体 1 a には $12\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅箔を用い、炭素層 2 a には $40\text{ }\mu\text{m}$ 厚の黒鉛、Li 吸蔵層 3 a には Li 吸蔵材料 4 a となる SiO 粒子と緩衝材料 5 a となる炭素粒子を混合した材料を $2\text{ }\mu\text{m}$ 塗布して作製した。図 1 2 は Li 吸蔵層 3 a を構成する粒子の断面図を示す。緩衝材料 5 a は Si 粒子の膨張・収縮を

- 抑制する役割を持ち、充放電にも関与する。炭素層 2 a は結着材として N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデンと導電付与材を混合しペースト状にしたものを負極集電体 1 a 上に塗布し、乾燥させたものである。その上に、Li
- 5 吸蔵材料 4 a として SiO 粒子を用い、その周りを緩衝材料 5 a として炭素粒子を混合した平均粒径 5 μm の材料を N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデンと導電付与材をペースト状に混合して塗布し、10 μm 厚の Li 吸蔵層 3 a を形成した。
- 10 正極活物質には 100 μm 厚の LiCoO₂ を用いた。セパレータにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には ED/DEC = 3 : 7 で混合したものに支持塩として LiPF₆ を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。
- 15 (比較例 1)
- 以下に図 4 を参照して比較例 1 について説明する。
- 負極集電体 1 b には 10 μm 厚の銅箔を用いた。負極集電体 1 b 上に厚さ 50 μm の負極層 13 b を形成した。負極層 13 b は、炭素粒子 11 b、シリコン粒子 12 b、N-メチル-2
- 20 -ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 b 上に塗布し、乾燥させて作製した。なお、炭素粒子とシリコン粒子の重量比で 9 : 1 とした。負極集電体 1 b、正極集電体 14 b、正極活物質 15 b、セパレータ 16 b、電解液については実験
- 25 例 1 と同様な構成とし、上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性評価を実施した。

表 1 に実験例 1、実験例 2、比較例 1 の初回充放電効率と平均

動作電圧を示す。

表 1

	実験例 1	実験例 2	実験例 3	比較例 1
初回充放電 効率	93 %	92 %	92 %	81 %
平均動作電 圧	3.74 V	3.74 V	3.73 V	3.45 V

表 1 に示されるように、実験例 1 および実験例 2 の電池は、
 5 比較例 1 の電池よりも初回充放電効率が 10 % 程度高いことが
 判明した。また、平均動作電圧に関して、実験例 1 および実験
 例 2 の電池は 0.2 C 放電時に 3.74 V であったが、比較例 1
 の電池では 0.2 C 放電時に 3.45 V にとどまった。これよ
 り実験例 1 および 2 は比較例 1 よりもエネルギー（電圧×電
 10 流）的に優れていることが明らかとなった。

（実験例 4）

以下に図 4 を参照して実施例 4 について説明する。

負極集電体 1 a には 10 μ m 厚の銅箔を用いた。炭素層 2 a
 には 60 μ m 厚の黒鉛を使用した。炭素層 2 a は、黒鉛、N-
 15 メチルー 2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結
 着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを負極集
 電体 1 a 上に塗布し、乾燥させて作製した。

また、Li 吸蔵層 3 a に含まれる負極部材としては、図 2 に
 示される粒子を用いた。この粒子は、Li 吸蔵材料 4 a として
 20 Si 粒子を用い、この Si 粒子を CVD 法により炭素で被覆し
 て炭素膜（緩衝材料）5 a を設けたものである。平均粒径 0.
 8 μ m の上記粒子、N-メチルー 2-ピロリドンに溶解したポ
 リフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にした
 もの炭素層 2 a 上に塗布し、乾燥させることにより 2 μ m 厚の

Li吸蔵層3aを形成した。本実施例において、炭素膜（緩衝材料5a）はSi粒子（Li吸蔵材料4a）の膨張・収縮を抑制する役割を持ち、充放電にも関与する。なお、本実施例においては、Si粒子と炭素の体積比率について、表2に示される
 5 17通りを検討した。なお、表2中、炭素の占める割合とは、Li吸蔵層3aに含まれる負極部材における炭素の占める割合であり、炭素／（Si粒子＋炭素）×100（vol%）により算出される値である。

また正極集電体14aとしては、20μm厚のアルミニウム
 10 箔を使用し、正極活物質15aとしては、90μm厚のLi_{1-x}Mn₂O₄を用いた。セパレータ16aにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用した。電解液としては、EC／DEC＝3：7の割合で混合したものに支持塩としてLiPF₆を1mol／Lとなるように加えたものを使用した。

表 2

緩衝材料／（Li吸蔵材料＋緩衝材料） [vol%]	電池容量 [mAh]	容量維持率 [%]
0	750	55
0.01	750	61
0.05	750	70
0.1	750	81
0.5	750	82
1	750	83
5	745	83
10	740	84
15	735	84
20	730	83
30	720	83
40	710	82
45	705	83
50	700	84
55	695	84
60	690	83
70	680	83

上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性

評価を実施した。

Li 吸蔵層 3 a に含まれる負極部材における炭素の占める割合（体積比）と、容量・サイクル特性との関係を表 2 に示す。

サイクル特性については、300 サイクル後の容量維持率

5 (300 サイクル後の放電容量 / 初回放電容量 × 100

[%]) で評価した。この結果、Li 吸蔵層 3 a に含まれる負

極部材における炭素の占める割合が 0.1 % 以上である場合には、容量維持率は 80 % を超えることが判明した。一方、炭素

の占める割合が 0.1 % 未満の場合は良いサイクル特性が得ら

10 れなかった。これは、充放電に伴う Si 粒子の体積膨張・収縮が十分に抑制することができないことが原因であると考えられる。

また、電池容量の観点からは、Li 吸蔵層 3 a に含まれる負極部材における炭素の占める割合が 50 % を超えると、容量が

15 700 mAh を下回ることから、Li 吸蔵層 3 a に含まれる負極部材における炭素の占める割合は 50 % 以下とすることが好ましいことが判明した。

（実験例 5）

以下に図 5 を参照して本実施例について説明する。

20 図 5 を参照して、負極集電体 1 c には 10 μm 厚の銅箔を用いた。炭素層 2 c には 50 μm 厚のハードカーボンを使用した。炭素層 2 c は、ハードカーボン、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 c 上に塗布し、乾燥さ

25 せて作製した。

また Li 吸蔵層 3 c に含まれる負極部材としては、Li 吸蔵材料 4 a としての Si 粒子と、緩衝材料としての炭素粒子とを

混合し、メカニカルミリング法により作製した平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の粒子を用いた。上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたものの炭素層 2 c 上に塗布し、乾燥させることにより
5 $2\ \mu\text{m}$ 厚の Li 吸蔵層 3 c を形成した。さらに Li 吸蔵層 3 c の上に Li を蒸着させることにより、膜厚 $1\ \mu\text{m}$ の Li 補填層 6 c を設けた。

また正極集電体 1 4 c としては、 $20\ \mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 1 5 c としては、 $100\ \mu\text{m}$ 厚の Li
10 $1.1\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いた。セパレータ 1 6 c にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用した。電解液としては、 $\text{EC}/\text{DEC} = 3 : 7$ の割合で混合したものに支持塩として LiPF₆ を $1\text{mol}/\text{L}$ となるように加えたものを使用した。

15 上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性評価を実施した。

(実験例 6)

以下に図 5 を参照して本実施例について説明する。

図 5 を参照して、負極集電体 1 c には $10\ \mu\text{m}$ 厚の銅箔を用
20 いた。炭素層 2 c には $50\ \mu\text{m}$ 厚のハードカーボンと黒鉛の混合物を使用した。炭素層 2 c は、ハードカーボンと黒鉛の混合物、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 c 上に塗布し、乾燥させて作製した。

25 また Li 吸蔵層 3 c に含まれる負極部材としては、Li 吸蔵材料 4 a としての Si と、緩衝材料 5 a としての Fe の合金粒子（平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ ）を用いた。上記の粒子、N-メチル-2

ーピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたものの炭素層 2 c 上に塗布し、乾燥させることにより 2 μ m 厚の Li 吸蔵層 3 c を形成した。さらに Li 吸蔵層 3 c の上に Li₂O を蒸着させることにより、膜厚 5 1 μ m の Li 補填層 6 c を設けた。

また正極集電体 1 4 c としては、20 μ m 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 1 5 c としては、85 μ m 厚の LiCO₂ を用いた。セパレータ 1 6 c にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用した。電解液としては、10 EC/DEC = 3 : 7 の割合で混合したものに支持塩として LiPF₆ を 1 mol/L となるように加えたものを使用した。

上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性評価を実施した。

(実験例 7)

15 負極集電体 1 c には 10 μ m 厚の銅箔を用い、炭素層 2 c には 50 μ m 厚の人造黒鉛、Li 吸蔵層 3 c は平均粒径 1 μ m の Li 吸蔵材料 4 a である SiO と緩衝材料 5 a の Fe からなる合金粒子を 3 μ m 塗布して作製した。緩衝材料は Li 吸蔵材料の膨張・収縮を抑制する役割を持つ。炭素層 2 c は、結着材と
20 して N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデンと導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 a 上に塗布し、乾燥させたものである。その上に合金粒子を N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデンと導電付与材をペースト状に混合してさらに塗布し、2 μ m 厚の
25 Li 吸蔵層 3 c を形成した。Li 吸蔵層 3 c 上には不可逆容量を補填する Li 補填層 6 c となる Li₂O を 1 μ m 蒸着した。

正極活物質には 85 μ m 厚の LiCO₂ を用いた。セパレ

ータにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液にはEC/DEC = 3 : 7で混合したものに、支持塩としてLiPF₆を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

5 (比較例2)

以下に、図6を参照して比較例2について説明する。

図6を参照して、負極集電体1dには10 μm厚の銅箔を用いた。

負極集電体1d上には厚さ45 μmの負極層13dを形成した。負極層13dは、炭素膜で被膜したSi粒子（平均粒径1 μm）、結着材としてN-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを負極集電体1d上に塗布し、乾燥させて作製した。さらに、負極層13dの上にLiを蒸着させることにより、膜厚15 μmのLi補填層6dを形成した。

正極集電体14d、正極活物質15d、セパレータ16d、電解液は、それぞれ実験例4における正極集電体14c、正極活物質15c、電解液と同様の仕様とし、初回充放電効率と平均動作電圧を評価した。その結果を表3に示す。

表 3

	実験例 5	実験例 6	実験例 7	比較例 2
初回充放電効率	95%	95%	95%	95%
平均動作電圧	3.75V	3.75V	3.74V	3.45V

初回充放電効率については、Li補填層を備えているため、実験例4、実験例5、比較例2はいずれも95%と高い値を示した。

一方、平均動作電圧に関しては、実験例 4 および実験例 5 において 0.2 C 放電時 3.75 V であったが、比較例 2 では 3.45 V にとどまった。したがって、炭素層 2 c を備えた構成とする方がエネルギー（電圧×電流）的に優れることが判明した。

5 (実施例 6)

以下に、図 7 を参照して本実施例について説明する。

負極集電体 1 e には 10 μ m 厚の銅箔を用いた。炭素層 2 e には 60 μ m 厚の黒鉛を使用した。炭素層 2 e は、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 e 上に塗布し、乾燥させて作製した。

また Li 吸蔵層 3 e については、実施例 2 における Li 吸蔵層 3 a と同様の構成とした。

次に、Li 吸蔵層 3 e の上に、Si を蒸着させることにより膜厚 100 nm の中間層 7 e を形成した。さらに、中間層 7 e 上に Li を 1 μ m 蒸着させて Li 補填層 6 e を設けた。

また正極集電体 14 e としては、20 μ m 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 15 e には 100 μ m 厚の $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いた。セパレータ 16 e にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には EC/D EC = 3 : 7 で混合したものに支持塩として LiPF₆ を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

(実施例 7)

以下に、図 7 を参照して本実施例について説明する。

負極集電体 1 e には 10 μ m 厚の銅箔を用いた。炭素層 2 e には 60 μ m 厚の黒鉛を使用した。炭素層 2 e は、黒鉛、N-

メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 e 上に塗布し、乾燥させて作製した。

また、Li 吸蔵層 3 e に含まれる負極部材としては、Li 吸蔵材料としての Si 粒子と、緩衝材料としての炭素粒子とを混合し、メカニカルミリング法により作製した平均粒径 1.5 μ m の粒子を用いた。上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材をペースト状に混合したものの炭素層 2 e 上に塗布し、乾燥させることにより 3 μ m 厚の Li 吸蔵層 3 e を形成した。上記炭素粒子は上記 Li 吸蔵材料の膨張・収縮を抑制する役割を持ち、充放電にも関与する。

さらに、Li 吸蔵層 3 e 上に DLC を 100 nm 蒸着させることにより中間層 7 e を形成した。また、中間層 7 e 上には不可逆容量を補填する Li 補填層 6 e として Li を 1 μ m 蒸着させた。

また正極集電体 14 e としては、20 μ m 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 15 e には 115 μ m 厚の $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いた。セパレータ 16 e にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には EC / DEC = 3 : 7 で混合したものに支持塩として LiPF₆ を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

（実施例 8）

以下に、図 7 を参照して本実施例について説明する。

負極集電体 1 e には 10 μ m 厚の銅箔を用いた。炭素層 2 e には 60 μ m 厚のハードカーボンを使用した。炭素層 2 e は、

ハードカーボン、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 e 上に塗布し、乾燥させて作製した。

また、Li 吸蔵層 3 e に含まれる負極部材としては、Li 吸蔵材料 4 a としての Si と、緩衝材料 5 a としての Fe との合金粒子（平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ ）を用いた。上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたもの炭素層 2 e 上に塗布し、乾燥させることにより $3 \mu\text{m}$ 厚の Li 吸蔵層 3 e を形成した。

10 Fe は上記負極部材の膨張・収縮を抑制する役割を持つ。

さらに、Li 吸蔵層 3 e 上に $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系化合物を 100 nm 蒸着させることにより中間層 7 e を形成した。また、中間層 7 e 上には不可逆容量を補填する Li 補填層 6 e として LiF を $1 \mu\text{m}$ 蒸着させた。

15 また正極集電体 14 e としては、 $20 \mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 15 e には $115 \mu\text{m}$ 厚の $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いた。セパレータ 16 e にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には $\text{EC}/\text{DEC} = 3:7$ で混合したものに支持塩として LiPF_6 を加えたもの
20 を使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

（比較例 3）

以下に、図 8 を参照して比較例 3 について説明する。

負極集電体 1 f には $10 \mu\text{m}$ 厚の銅箔を用いた。負極集電体
25 1 f 上には厚さ $45 \mu\text{m}$ の負極層 13 f を形成した。負極層 13 f は、炭素膜で被膜した Si 粒子（平均粒径 $1 \mu\text{m}$ ）、結着材として N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビ

ニリデン、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 f 上に塗布し、乾燥させて作製した。

また、負極層 1 3 f 上にはスパッタリング法により膜厚 1 0 0 n m の F e 膜を形成し、中間層 7 f とした。さらに中間層 7 5 f の上に不可逆容量を補填する L i 補填層 6 f として L i を 1 μ m 蒸着させた。

正極集電体 1 4 f、正極活物質 1 5 f、セパレータ 1 6 f、電解液は、それぞれ実施例 6 における正極集電体 1 4 e、正極活物質 1 5 e、セパレータ 1 6 e と同様の仕様にし、初回充放電効率と平均動作電圧を評価した。その結果を表 4 に示す。

表 4

	実験例 8	実験例 9	実験例 10	比較例 3
初回充放電効率	99%	98%	98%	98%
平均動作電圧	3.75V	3.75V	3.75V	3.45V
容量維持率 (300サイクル後)	85%	83%	82%	52%

初回充放電効率に関しては、実施例 6 ~ 8 はいずれも L i 補填を行なっており、かつ中間層 7 e を備えているため、実験例 6 および 7 の電池の初回充放電効率よりもさらに高値を示した。これより中間層 7 e の存在が、L i 補填層 6 e から負極活物質への円滑な L i 補填に寄与することが示された。

また、平均動作電圧については、実施例 6 ~ 8 において 0.2 C 放電時 3.75 V であったが、比較例 3 では 3.45 V にとどまった。したがって、炭素層 2 e を備えた構成とする方がエネルギー（電圧×電流）的に優れることが判明した。

さらに、300 サイクル後の容量維持率も比較例 3 では 52 % であったに対し、実験例 6 ~ 8 ではいずれも 80 % 以上と

良好な結果が得られた。これにより、炭素層 2 e を備えた構成を採用した場合、サイクル特性が向上することが判明した。

(実施例 9)

以下に、図 9 を参照して本実施例について説明する。

5 図 9 を参照して、負極集電体 1 g には $10 \mu\text{m}$ 厚の銅箔を用いた。Li 吸蔵層 3 g に含まれる負極部材としては、実施例 1 における Li 吸蔵層 3 a に含まれる負極部材と同様のものを用いた。上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にした
10 もの負極集電体 1 g 上に塗布し、乾燥させることにより $2 \mu\text{m}$ 厚の Li 吸蔵層 3 g を形成した。

炭素層 2 g には $60 \mu\text{m}$ 厚の黒鉛を使用した。炭素層 2 g は、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたも
15 のを Li 吸蔵層 3 g 上に塗布し、乾燥させて作製した。

また正極集電体 14 g としては、 $20 \mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 15 g には $100 \mu\text{m}$ 厚の $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いた。セパレータ 16 g にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には EC/DEC
20 $= 3 : 7$ で混合したものに支持塩として LiPF_6 を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

(実験例 10)

以下に、図 9 を参照して本実施例について説明する。

25 図 9 を参照して、負極集電体 1 g には $10 \mu\text{m}$ 厚の銅箔を用いた。Li 吸蔵層 3 g に含まれる負極部材としては、Sn 粒子と炭素粒子とを用いてメカニカルミリング法により形成した粒

子（平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ ）を使用した。上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材をペースト状に混合したものの負極集電体 $1\ \text{g}$ 上に塗布し、乾燥させることにより $2\ \mu\text{m}$ 厚の Li 吸蔵層 $3\ \text{g}$ を形成した。

- 5 炭素層 $2\ \text{g}$ には $60\ \mu\text{m}$ 厚の黒鉛を使用した。炭素層 $2\ \text{g}$ は、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを Li 吸蔵層 $3\ \text{g}$ 上に塗布し、乾燥させて作製した。

- また正極集電体 $14\ \text{g}$ としては、 $20\ \mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 $15\ \text{g}$ には $90\ \mu\text{m}$ 厚の $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いた。セパレータ $16\ \text{g}$ にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には $\text{EC}/\text{DEC} = 3:7$ で混合したものに支持塩として LiPF_6 を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価
15 をおこなった。

表 5 に、実験例 9、実験例 10 および比較例 1 の初回充放電効率と平均動作電圧を示す。

表 5

	実験例 1 1	実験例 1 2	比較例 1
初回充放電効率	93%	92%	81%
平均動作電圧	3.74V	3.74V	3.45V

- 表 5 に示されるように、実験例 9 および実験例 10 の電池は、
20 比較例 1 の電池よりも初回充放電効率が 10% 程度高いことが判明した。また平均動作電圧に関しても、実験例 9 および実験例 10 の電池は $0.2\ \text{C}$ 放電時に $3.74\ \text{V}$ であったが、比較例 1 の電池では $0.2\ \text{C}$ 放電時に $3.45\ \text{V}$ にとどまった。これより実験例 9 および実験例 10 は比較例 1 よりもエネルギー
25 （電圧×電流）的に優れていることが明らかとなった。また、

この結果と表 1 における実験例 1 および実験例 2 の結果を比較することにより、炭素層および Li 吸蔵層の積層の順を変更しても、初回充放電効率および平均動作電圧について同等の性能が得られることが示された。

5 (実験例 1 1)

以下に、図 10 を参照して本実施例について説明する。

負極集電体 1 h には $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅箔を用いた。Li 吸蔵層 3 h に含まれる負極部材としては、Ag 粒子と炭素粒子とを用いてメカニカルミリング法により形成した粒子（平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ ）を使用した。上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材をペースト状に混合したもの負極集電体 1 h 上に塗布し、乾燥させることにより $2\text{ }\mu\text{m}$ 厚の Li 吸蔵層 3 h を形成した。

炭素層 2 h には $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚のハードカーボンを使用した。炭素層 2 h は、ハードカーボン、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを Li 吸蔵層 3 h 上に塗布し、乾燥させて作製した。さらに Li 吸蔵層 3 h 上に、不可逆容量を補填する Li 補填層 6 h を $1\text{ }\mu\text{m}$ 蒸着させた。

また正極集電体 14 h としては、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 15 h には $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚の $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いた。セパレータ 16 h にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には $\text{EC}/\text{DEC} = 3:7$ で混合したものに支持塩として LiPF_6 を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

(実験例 1 2)

以下に、図 10 を参照して本実施例について説明する。

負極集電体 1 h には $10\ \mu\text{m}$ 厚の銅箔を用いた。Li 吸蔵層 3 h に含まれる負極部材としては、Li 吸蔵材料である Gg および緩衝材料である Fe の合金粒子（平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ ）を使用した。上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材をペースト状に混合したものの負極集電体 1 h 上に塗布し、乾燥させることにより $2\ \mu\text{m}$ 厚の Li 吸蔵層 3 h を形成した。

炭素層 2 h には $50\ \mu\text{m}$ 厚のハードカーボンと黒鉛の混合物を使用した。炭素層 2 h は、ハードカーボンと黒鉛の混合物、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを Li 吸蔵層 3 h 上に塗布し、乾燥させて作製した。さらに Li 吸蔵層 3 h 上に、不可逆容量を補填する Li 補填層 6 h を $1\ \mu\text{m}$ 蒸着させた。

また正極集電体 14 h としては、 $20\ \mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 15 h には $85\ \mu\text{m}$ 厚の LiCoO_2 を用いた。セパレータ 16 h にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には $\text{EC}/\text{DEC} = 3:7$ で混合したものに支持塩として LiPF_6 を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

表 6 に、実験例 11、実験例 12、比較例 2 の初回充放電効率と平均動作電圧を評価した結果を示す。

表 6

	実験例 1 3	実験例 1 4	比較例 2
初回充放電効率	95%	95%	95%
平均動作電圧	3.74V	3.74V	3.45V

初回充放電効率については、実験例 1 1、実験例 1 2 および比較例 2 はいずれも L i 補填を行なっているため、95%と高い値を示した。一方、平均動作電圧に関しては、炭素層を具備
5 しない比較例 2 では 0.2 C 放電時に 3.45 V にとどまったのに対し、実験例 1 1 および 1 2 においては、0.2 C 放電時に 3.75 V を示した。このことから、実験例 1 1 および実験例 1 2 の電池は、炭素層 2 h の存在によりエネルギー（電圧×電流）的に優れた電池であることが判明した。

10 （実験例 1 3）

以下に、図 1 1 を参照して本実施例について説明する。

負極集電体 1 i には 10 μ m 厚の銅箔を用いた。L i 吸蔵層 3 i に含まれる負極部材としては、L i 吸蔵材料 4 a である S n および緩衝材料 5 a である C u の合金粒子（平均粒径 1 μ
15 m）を使用した。上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材をペースト状に混合したもの負極集電体 1 i 上に塗布し、乾燥させることにより 2 μ m 厚の L i 吸蔵層 3 i を形成した。

炭素層 2 i には 60 μ m 厚の黒鉛を使用した。炭素層 2 i は、
20 黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを L i 吸蔵層 3 i 上に塗布し、乾燥させて作製した。

次に、L i 吸蔵層 3 i の上に S n を蒸着させることにより 200 nm 厚の中間層 7 i を形成した。さらに中間層 7 i 上に、
25 L i を蒸着させ、1.5 μ m 厚の L i 補填層 6 i を形成した。

また正極集電体 1 4 i としては、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 1 5 i には $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚の $\text{Li}1.1\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いた。セパレータ 1 6 i にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には $\text{EC}/\text{DEC} = 3 : 7$ で混合したものに支持塩として LiPF_6 を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

(実験例 1 4)

以下に、図 1 1 を参照して本実施例について説明する。

10 図 1 1 を参照して、負極集電体 1 i には $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅箔を用いた。

Li 吸蔵層 3 i に含まれる負極部材としては、Li 吸蔵材料 4 a としての Si 粒子および緩衝材料 5 a としての Cu 粒子を混合し、メカニカルアロイ法により作製した粒子（平均粒径 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ ）を使用した。上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材をペースト状に混合したものの負極集電体 1 i 上に塗布し、乾燥させることにより $3\text{ }\mu\text{m}$ 厚の Li 吸蔵層 3 i を形成した。

20 炭素層 2 i には $60\text{ }\mu\text{m}$ 厚の黒鉛を使用した。炭素層 2 i は、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを Li 吸蔵層 3 i 上に塗布し、乾燥させて作製した。

次に、Li 吸蔵層 3 i の上に $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系化合物を蒸着させることにより 100 nm 厚の中間層 7 i を形成した。さらに中間層 7 i 上に、Li を蒸着させ、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 厚の Li 補填層 6 i を形成した。

また正極集電体 1 4 i としては、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム

箔を使用し、正極活物質 1 5 i には $115\text{ }\mu\text{m}$ 厚の $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いた。セパレータ 1 6 i にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には $\text{EC}/\text{DEC} = 3:7$ で混合したものに支持塩として LiPF_6 を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

(実験例 1 5)

以下に、図 1 1 を参照して本実施例について説明する。

負極集電体 1 i には $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅箔を用いた。Li 吸蔵層 3 i に含まれる負極部材としては、Li 吸蔵材料 4 a としての Si および緩衝材料 5 a としての Fe を用いてスパッタリング法により作製した粒子 (平均粒径 $1.5\text{ }\mu\text{m}$) を使用した。上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたものの負極集電体 1 i 上に塗布し、乾燥させることにより $3\text{ }\mu\text{m}$ 厚の Li 吸蔵層 3 i を形成した。

炭素層 2 i には $60\text{ }\mu\text{m}$ 厚のハードカーボンを使用した。炭素層 2 i は、ハードカーボン、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン (結着材)、導電付与材をペースト状に混合したものを Li 吸蔵層 3 i 上に塗布し、乾燥させて作製した。

次に、Li 吸蔵層 3 i の上に $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系化合物を蒸着させることにより 120 nm 厚の中間層 7 i を形成した。さらに中間層 7 i 上に、LiF を蒸着させ、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 厚の Li 補填層 6 i を形成した。

また正極集電体 1 4 i としては、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 1 5 i には $115\text{ }\mu\text{m}$ 厚の $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2$

5 O_4 を用いた。セパレータ 1 6 i にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には $EC/DEC = 3 : 7$ で混合したものに支持塩として $LiPF_6$ を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

実験例 1 3 ~ 1 5 および比較例 3 の電池について、初回充放電効率、平均動作電圧、300 サイクル後の容量維持率を評価した。その結果を表 7 に示す。

表 7

	実験例 1 5	実験例 1 6	実験例 1 7	比較例 3
初回充放電効率	99%	98%	98%	98%
平均動作電圧	3.75V	3.75V	3.75V	3.45V
容量維持率 (300 サイクル 後)	84%	82%	83%	52%

10

初回充放電効率について、実験例 1 3 ~ 1 5 の電池はいずれも 98% 以上と高値を示した。中間層を備えない上記実験例 1 1 および実験例 1 2 の電池の初期充放電効率（表 6）に比べ、さらに高値となったのは、中間層 7 i が、 Li 補填層 6 e から負極活物質への円滑な Li 補填に寄与しているものと考えられる。

また、平均動作電圧については、実験例 1 3 ~ 1 5 の電池で 0.2 C 放電時 3.75 V であったが、比較例 3 では 3.45 V にとどまった。したがって、炭素層 2 i を備えた構成とする方がエネルギー（電圧×電流）的に優れることが分かった。

また、300 サイクル後の容量維持率に関して、比較例 3 が 52% であったのに対し実験例 1 3 ~ 1 5 は 80% 以上と良好な結果となった。これにより、炭素層 2 i を備えた構成を採用

した場合、サイクル特性が向上することが判明した。

以上説明したように本発明によれば、負極が特定の構成を有することにより、高い動作電圧で機能し、かつ安定した動作で長寿命の二次電池用負極および二次電池を提供することが可能

5 となる。

請求の範囲

1. リチウムイオンを吸蔵し、放出することのできる負極活物質層を備え、
前記負極活物質層は、
 - 5 炭素を主成分とする第1層と、
第2層とを備え、
前記第2層は、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する少なくとも1つの第1元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する少なくとも1つの第2元素とを含む
- 10 二次電池用負極。

2. 請求項1に記載の二次電池用負極において、
前記第2層は、粒子を含み、
前記粒子は、前記第1元素と、前記第2元素とを含む
- 15 二次電池用負極。

3. 請求項2に記載の二次電池用負極において、
前記粒子は、前記第1元素の粒子の表面が、前記第2元素によりコーティングされている
- 20 二次電池用負極。

4. 請求項2に記載の二次電池用負極において、
前記粒子は、前記第2元素の粒子の表面が、前記第1元素によりコーティングされている
- 25 二次電池用負極。

5. 請求項2に記載の二次電池用負極において、

前記粒子は、C V D 法、蒸着法、スパッタリング法、メカニカルミリング法、メカニカルアロイ法のいずれかの方法により形成される

二次電池用負極。

5

6. 請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の二次電池用負極において、

前記第 1 元素が、S i、G e、S n、A l、P b、P d、A g、I n および C d からなる群から選択される少なくとも 1 つ

10 の元素である

二次電池用負極。

7. 請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の二次電池用負極において、

15 前記第 2 元素が、C、F e および C u からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素である

二次電池用負極。

8. 請求項 1 乃至 7 いずれかに記載の二次電池用負極において、
20

L i または L i 化合物からなる層
を更に備えた二次電池用負極。

9. 請求項 8 に記載の二次電池用負極において、

25 前記 L i 化合物が、L i F または L i₂O を含む
二次電池用負極。

10. 請求項 8 または 9 に記載の二次電池用負極において、
リチウムイオン導電性を有する層
を更に備えた二次電池用負極。

5 11. 請求項 10 に記載の二次電池用負極において、
前記リチウムイオン導電性を有する層が、前記第 1 層と前記
Li または Li 化合物からなる層との間に設けられている
二次電池用負極。

10 12. 請求項 10 または 11 に記載の二次電池用負極におい
て、
前記リチウムイオン導電性を有する層は、Si、Sn、DLC、
Li₂O-SiO₂系化合物、Li₂O-B₂O₃-SiO₂系化合物、
Li₂O-B₂O₃-P₂O₅系化合物、Li₂O-WO₃系化合物、L
15 i₂O-P₂O₅-SiO₂系化合物および Li₂O-B₂O₃系化合物
からなる群から選択される物質により形成されている
二次電池用負極。

13. 請求項 1 乃至 12 いずれかに記載の二次電池用負極に
20 おいて、
前記第 1 元素の体積 A と、前記第 2 元素の体積 B とが、 $0.001 \leq B / (A + B) \leq 0.5$ を満たす
二次電池用負極。

25 14. 請求項 1 乃至 13 いずれかに記載の二次電池用負極に
おいて、
集電体を更に備え、

前記集電体は前記第 1 層に隣接して設けられている
二次電池用負極。

15. 請求項 1 乃至 13 いずれかに記載の二次電池用負極に
5 おいて、

集電体を更に備え、

前記集電体は、前記第 2 層に隣接して設けられている
二次電池用負極。

10 16. 請求項 1 乃至 15 いずれかに記載の二次電池用負極と、
リチウムイオンを吸蔵し、および放出することのできる正極
と、

前記二次電池用負極および前記正極の間に配置された電解質
と

15 を具備する二次電池。

Fig. 1

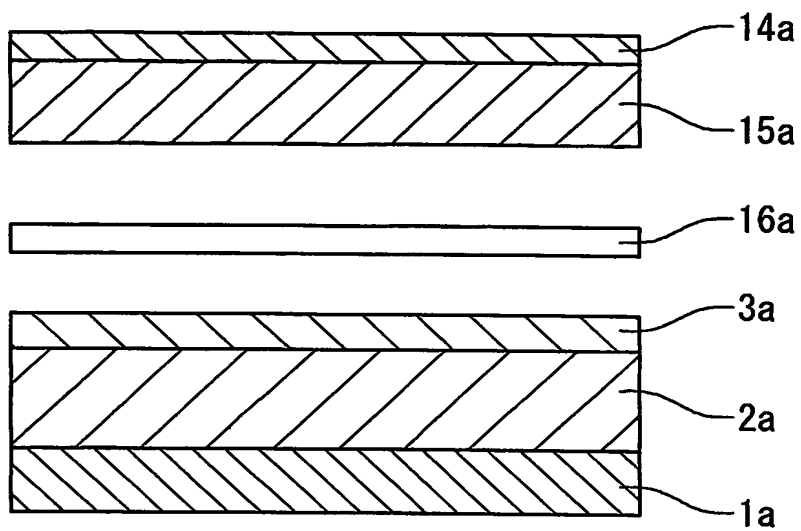


Fig. 2

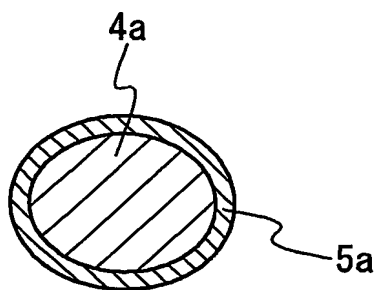


Fig. 3

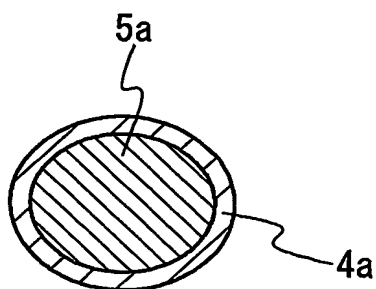


Fig. 4

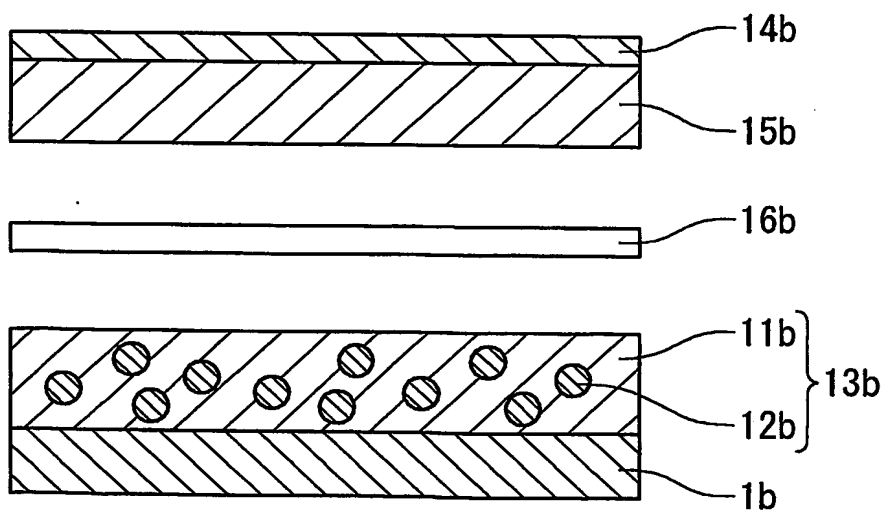


Fig. 5

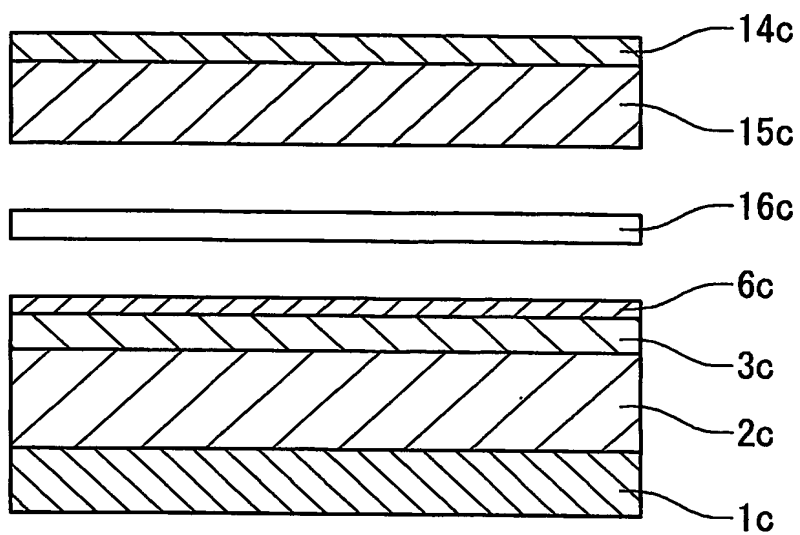


Fig. 6

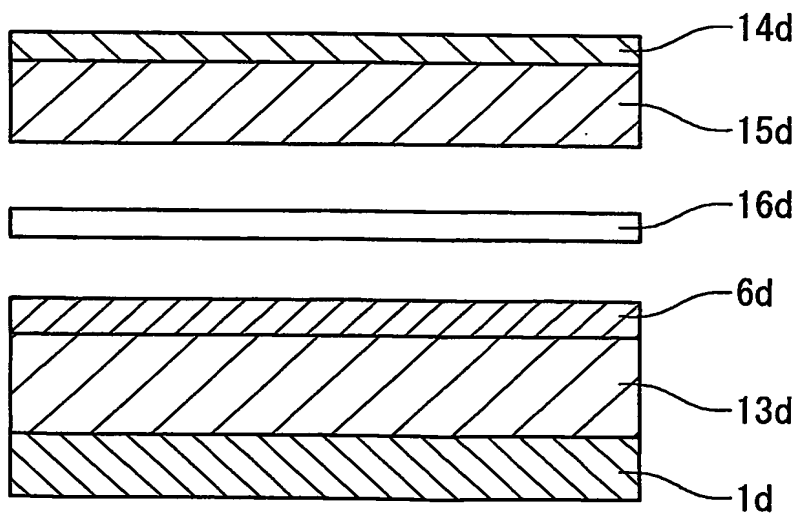


Fig. 7

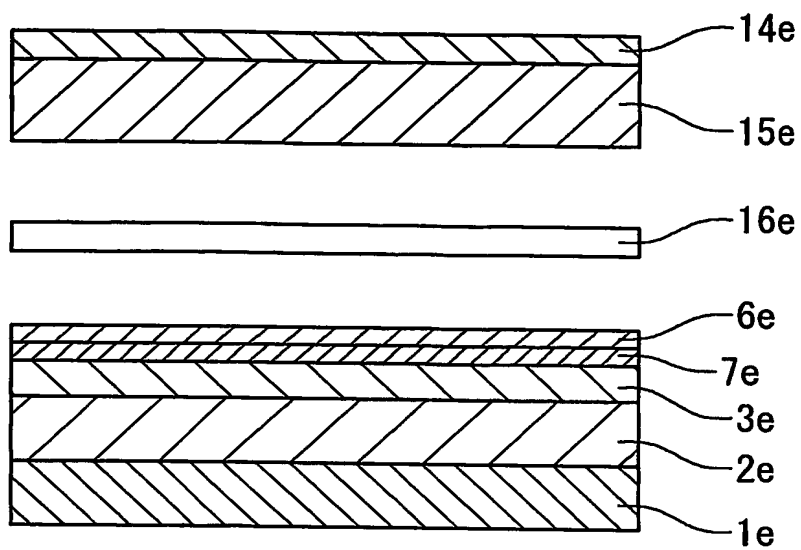


Fig. 8

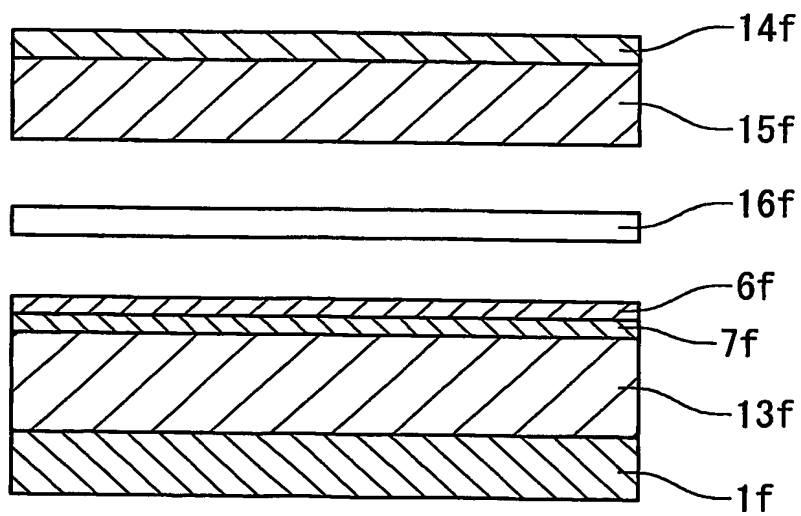


Fig. 9

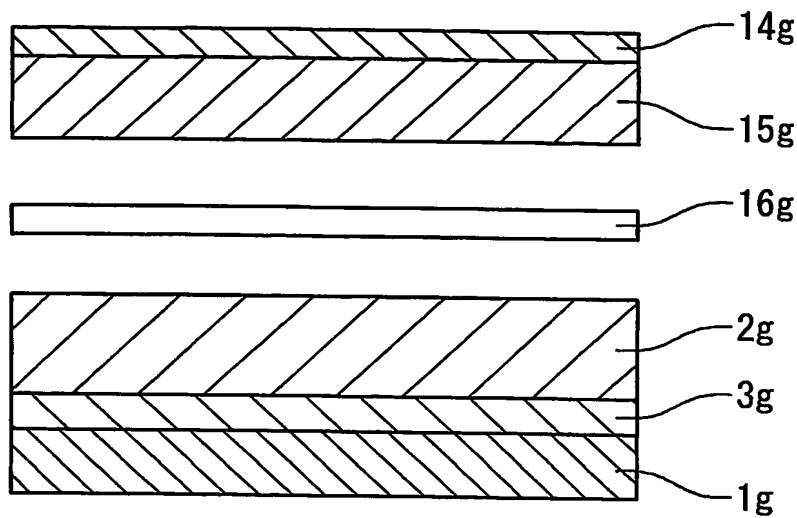


Fig. 10

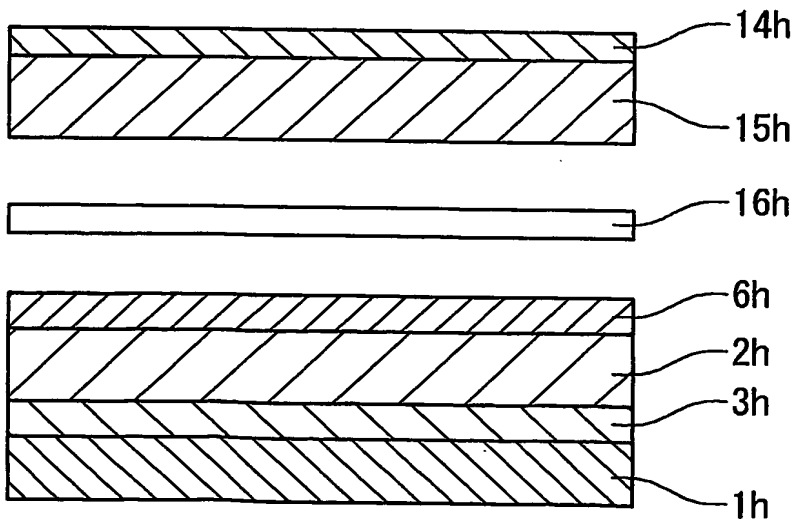


Fig. 11

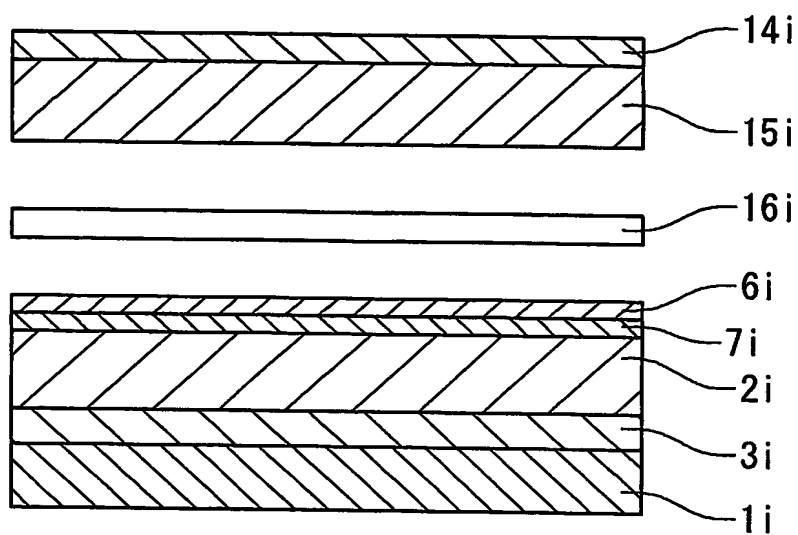
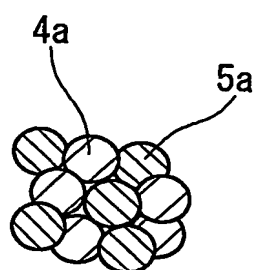


Fig. 12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06374

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/02, 4/38, 4/48, 4/62, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/02, 4/38, 4/48, 4/62, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 8-329929 A (Matsushita Battery Industrial Co., Ltd.), 13 December, 1996 (13.12.96), Claims; Par. No. [0013] (Family: none)	1, 7, 13, 15, 16 2-5, 8-12, 14
X A	JP 2002-15729 A (Toshiba Corp.), 18 January, 2002 (18.01.02), Claims; Par. Nos. [0030], [0054] to [0067] (Family: none)	1, 6, 7, 13, 15, 16 2-5, 8-12, 14
E, X	JP 2003-217574 A (NEC Corp.), 31 July, 2003 (31.07.03), Par. Nos. [0046], [0047] (Family: none)	1, 6, 7, 14, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
01 September, 2003 (01.09.03)Date of mailing of the international search report
16 September, 2003 (16.09.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06374

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2003-115293 A (NEC Corp.), 18 April, 2003 (18.04.03), Full text (Family: none)	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06374

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Where a group of inventions is claimed, the requirement of unity of invention shall be fulfilled only when there is a "special technical feature" which links the group of inventions so as to form a single general inventive concept.

The technical matter described in claims 1, 7, 13, 15 and 16 may not be a "special technical feature" since, for example, a lithium secondary cell using a negative electrode comprising a copper collector and, formed thereon, a gallium-copper thin film layer prepared through alloying the copper with 1 mg \cdot 1 cm⁻² of metallic gallium and, formed on the film layer, a graphite-containing material is taught in [the scope of claims] and [0013] of a prior art
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06374

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

document JP 8-329929 A (Matsushita Battery Industrial Co., Ltd., Ltd.) 13 December, 1996 (13.12.96) (hereinafter, referred to as "document 1"). Further, the technical matter described in claims 1, 6, 7, 13, 15 and 16 may not be a "special technical feature" since, for example, a lithium secondary cell using a negative electrode comprising a copper foil collector and, formed thereon, a 0.5Cu-0.5Sn negative electrode active material and a 0.7C-0.3Al coating layer is taught in [the scope of claims] and [0030] and [0054] to [0067] of JP 2002-15729 A (Toshiba Corp.) 18 January, 2002 (18.01.02).

Accordingly, claims 1 to 16 have no "special technical feature", and the claims of this international application describe at least seven inventions classified into claims 1, 6, 7, 13, 15 and 16 and the residual claims.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/02 4/38 4/48 4/62 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/02 4/38 4/48 4/62 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-329929 A (松下電池工業株式会社)	1, 7, 13, 15, 16
A	1996. 12. 13, 【特許請求の範囲】、段落番号【0013】 (ファミリーなし)	2-5, 8-12, 14
X	JP 2002-15729 A (株式会社東芝)	1, 6, 7, 13, 15, 16
A	2002. 01. 18, 【特許請求の範囲】、段落番号【0030】、【0054】～【0067】 (ファミリーなし)	2-5, 8-12, 14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 09. 03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌子

4X 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2003-217574 A (日本電気株式会社) 2003. 07. 31, 段落番号【0046】 , 【0047】 (ファミリーなし)	1, 6, 7, 14, 16
PA	JP 2003-115293 A (日本電気株式会社) 2003. 04. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-16

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させる「特別な技術的特徴」の存在が必要である。

そして、請求の範囲1, 7, 13, 15及び16に記載された技術事項は、例えば先行技術文献であるJP 8-329929 A(松下電池工業株式会社)1996.12.13(以下、「文献1」という。)の【特許請求の範囲】及び【0013】に銅製集電体上に金属ガリウム $1\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ で合金化することによりガリウム-銅薄膜層を形成した後黒鉛合剤層を形成した負極を用いたリチウム二次電池が教示されているから、「特別な技術的特徴」とはなり得ない。(特別ページに続く。)

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

(第Ⅱ欄の続き)

また、請求の範囲1, 6, 7, 13, 15及び16に記載された技術事項は、例えば先行技術文献であるJP 2002-15729 A(株式会社東芝)2002.01.18の【特許請求の範囲】、【0030】及び【0054】～【0067】に銅箔からなる集電体上に0.5Cu-0.5Sn負極活物質層を形成し、0.7C-0.3Alの被覆層を形成した負極を用いたリチウム二次電池が教示されているから、「特別な技術的特徴」とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲1乃至16に「特別な技術的特徴」は存在せず、この国際出願の請求の範囲には、請求の範囲1, 6, 7, 13, 15, 16と残りの請求の範囲に区分される少なくとも7個の発明が記載されていると認める。

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/JP2003/006374



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 03PCFP852	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP2003/006374	International filing date (day/month/year) 22 May 2003 (22.05.2003)	Priority date (day/month/year) 24 May 2002 (24.05.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 4/02, 4/38, 4/48, 4/62, 10/40		
Applicant NEC CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>8</u> sheets, including this cover sheet. <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>3</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input checked="" type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 22 May 2003 (22.05.2003)	Date of completion of this report 03 February 2004 (03.02.2004)
Name and mailing address of the IPEA/JP Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP2003/006374

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 1-44, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages 3-5, 8-16, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages 1-2, 6-7, filed with the letter of 22 January 2004 (22.01.2004)
- ☒ the drawings:
pages 1-12, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP2003/006374

IV. Lack of unity of invention

1. In response to the invitation to restrict or pay additional fees the applicant has:

- ☒ restricted the claims.
- ☒ paid additional fees.
- ☐ paid additional fees under protest.
- ☐ neither restricted nor paid additional fees.

2. ☐ This Authority found that the requirement of unity of invention is not complied with and chose, according to Rule 68.1, not to invite the applicant to restrict or pay additional fees.

3. This Authority considers that the requirement of unity of invention in accordance with Rules 13.1, 13.2 and 13.3 is

- ☐ complied with.
- ☒ not complied with for the following reasons:

See supplemental sheet

4. Consequently, the following parts of the international application were the subject of international preliminary examination in establishing this report:

- ☐ all parts.
- ☒ the parts relating to claims Nos. 1-14

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 03/06374

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: IV. 3.

In order for the group of inventions described in the claims to fulfill the requirement of unity of invention, there must be a "special technical feature" which links the group of inventions so as to form a single general inventive concept.

The technical feature of claim 1 is "a negative electrode for a secondary cell provided with a negative active material layer that can occlude and emit lithium ions, wherein the aforementioned negative active material layer is provided with a first layer having carbon as a principal constituent and a second layer, and the aforementioned second layer includes an element having a theoretical capacity greater than the theoretical capacity of graphite and at least one second element having a theoretical capacity not greater than the theoretical capacity of graphite, and the aforementioned second element is at least one element selected from a group comprising C and Fe."

Meanwhile, the technical feature of claim 2 is "a negative electrode for a secondary cell provided with a negative active material layer that can occlude and emit lithium ions, wherein the aforementioned negative active material layer is provided with a first layer having carbon as a principal constituent and a second layer, and the aforementioned second layer includes an element having a theoretical capacity greater than the theoretical capacity of graphite and at least one second element having a theoretical capacity not greater than the theoretical capacity of graphite, and the aforementioned second layer includes particles, and the

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 03/06374

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: IV. 3.

aforementioned particles include the aforementioned first element and the aforementioned second element."

These technical features are different, and thus, there is no "special technical feature" common to claims 1 and 2.

Therefore, the group of inventions described in the present claims 1 to 16 clearly does not fulfill the requirement of unity of invention.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 03/06374

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Claim 1 and claims 7 to 14, which refer to claim 1, are novel and involve an inventive step.

The feature of the invention of a negative electrode for a secondary cell described in claim 1, wherein a second layer includes an element having a theoretical capacity greater than the theoretical capacity of graphite and at least one second element having a theoretical capacity not greater than the theoretical capacity of graphite, and the aforementioned second element is at least one element selected from a group comprising C and Fe, is not disclosed in any of the documents cited in the international search report, nor would it be obvious to a person skilled in the art.

Claim 2 and claims 3 to 14, which refer to claim 2, are novel and involve an inventive step.

The feature of the invention of a negative electrode for a secondary cell described in claim 2, wherein a second layer includes an element having a theoretical capacity greater than the theoretical capacity of graphite and at least one second element having a theoretical capacity not greater than the theoretical capacity of graphite, and the aforementioned second layer includes particles, and the aforementioned particles include the

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 03/06374

aforementioned first element and the aforementioned second element, is not disclosed in any of the documents cited in the international search report, nor would it be obvious to a person skilled in the art.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP2003/006374

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No. Patent No.</u>	<u>Publication date (day/month/year)</u>	<u>Filing date (day/month/year)</u>	<u>Priority date (valid claim) (day/month/year)</u>
JP 2003-217574 A [E, X]	31 July 2003 (31.07.2003)	23 January 2002 (23.01.2002)	

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

<u>Kind of non-written disclosure</u>	<u>Date of non-written disclosure (day/month/year)</u>	<u>Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)</u>

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

PCT

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 03PCFP852	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPO3/06374	国際出願日 (日.月.年) 22.05.2003	優先日 (日.月.年) 24.05.2002	
国際特許分類(IPC) Int. Cl ⁷ H01M4/02 4/38 4/48 4/62 10/40			
出願人(氏名又は名称) 日 本 電 気 株 式 会 社			

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 5 ページからなる。

☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 3 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

I ☒ 国際予備審査報告の基礎II ☐ 優先権III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成IV ☒ 発明の単一性の欠如V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明VI ☒ ある種の引用文献VII ☐ 国際出願の不備VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 22.05.2003	国際予備審査報告を作成した日 03.02.2004		
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 青 木 千 歌 子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X	9351

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-44 ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 3-5, 8-16 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 1-2, 6-7 項、 22.01.2004 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-12 ~~ページ~~図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

IV. 発明の単一性の欠如

1. 請求の範囲の減縮又は追加手数料の納付の求めに対して、出願人は、

☒ 請求の範囲を減縮した。

☒ 追加手数料を納付した。

☐ 追加手数料の納付と共に異議を申立てた。

☐ 請求の範囲の減縮も、追加手数料の納付もしなかった。

2. ☐ 国際予備審査機関は、次の理由により発明の単一性の要件を満たしていないと判断したが、PCT規則68.1の規定に従い、請求の範囲の減縮及び追加手数料の納付を出願人に求めないこととした。

3. 国際予備審査機関は、PCT規則13.1、13.2及び13.3に規定する発明の単一性を次のように判断する。

☐ 満足する。

☒ 以下の理由により満足しない。

請求の範囲に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させる「特別な技術的特徴」の存在が必要である。

請求の範囲1は、「リチウムイオンを吸蔵し、放出することのできる負極活物質層を備え、前記負極活物質層は、炭素を主成分とする第1層と、第2層とを備え、前記第2層は黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する少なくとも1つの第2元素とを含み、前記第2元素が、C及びFeからなる群から選択される少なくとも1つの元素である二次電池用負極」を技術的特徴としている。

一方、請求の範囲2は、「リチウムイオンを吸蔵し、放出することのできる負極活物質層を備え、前記負極活物質層は、炭素を主成分とする第1層と、第2層とを備え、前記第2層は黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する少なくとも1つの第2元素とを含み、前記第2層は、粒子を含み、前記粒子は、前記第1元素と、前記第2元素とを含む二次電池用負極」を技術的特徴としている。

これら技術的特徴は異なるから、請求の範囲1と2に「特別な技術的特徴」は存在しない。

よって、この出願の請求の範囲1-16に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

4. したがって、この国際予備審査報告書を作成するに際して、国際出願の次の部分を、国際予備審査の対象にした。

☐ すべての部分

☒ 請求の範囲 1-14 に関する部分

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1-14	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1-14	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-14	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲1及びそれを引用する請求の範囲7-14は、新規性及び進歩性を有する。

請求の範囲1の二次電池用負極の発明における、第2層が黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する少なくとも1つの第2元素とを含み、前記第2元素が、C及びFeからなる群から選択される少なくとも1つの元素である点は、国際調査報告で引用した何れの文献にも記載されていないし、当業者にとって自明なものでもない。

請求の範囲2及びそれを引用する請求の範囲3-14は、新規性及び進歩性を有する。

請求の範囲2の二次電池用負極における、第2層が黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する少なくとも1つの第2元素とを含み、前記第2層は、粒子を含み、前記粒子は、前記第1元素と、前記第2元素とを含む点は、国際調査報告で引用した何れの文献にも記載されていないし、当業者にとって自明なものでもない。

VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
JP 2003-217574 A 「E, X」	31. 07. 03	23. 01. 02	

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

請求の範囲

1. (補正後) リチウムイオンを吸蔵し、放出することのできる負極活物質層を備え、

前記負極活物質層は、

炭素を主成分とする第1層と、

第2層とを備え、

前記第2層は、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する少なくとも1つの第1元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する少なくとも1つの第2元素とを含み、

前記第2元素が、C及びFeからなる群から選択される少なくとも1つの元素である二次電池用負極。

2. (補正後) リチウムイオンを吸蔵し、放出することのできる負極活物質層を備え、

前記負極活物質層は、

炭素を主成分とする第1層と、

第2層とを備え、

前記第2層は、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する少なくとも1つの第1元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する少なくとも1つの第2元素とを含み、

前記第2層は、粒子を含み、

前記粒子は、前記第1元素と、前記第2元素とを含む二次電池用負極。

3. 請求項2に記載の二次電池用負極において、

前記粒子は、前記第1元素の粒子の表面が、前記第2元素によりコーティングされている

二次電池用負極。

4. 請求項2に記載の二次電池用負極において、

前記粒子は、前記第2元素の粒子の表面が、前記第1元素によりコーティングされている

二次電池用負極。

5. 請求項2に記載の二次電池用負極において、

前記粒子は、CVD法、蒸着法、スパッタリング法、メカニカルミリング法、メカニカルアロイ法のいずれかの方法により形成される

二次電池用負極。

6. (補正後) 請求項2乃至5いずれかに記載の二次電池用負極において、

前記第2元素が、C、FeおよびCuからなる群から選択される少なくとも1つの元素である

二次電池用負極。

7. (補正後) 請求項1乃至6いずれかに記載の二次電池用負極において、

前記第1元素が、Si、Ge、Sn、Al、Pb、Pd、Ag、InおよびCdからなる群から選択される少なくとも1つの元素である

二次電池用負極。

8. 請求項1乃至7いずれかに記載の二次電池用負極におい

て、

Li または Li 化合物からなる層
を更に備えた二次電池用負極。

9. 請求項 8 に記載の二次電池用負極において、

前記 Li 化合物が、LiF または Li_2O を含む
二次電池用負極。

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]